

598P1000450.0

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

PTO
U.S.
09/162992
09/30/98

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1997年 9月30日

出 願 番 号
Application Number:

平成 9年特許願第267478号

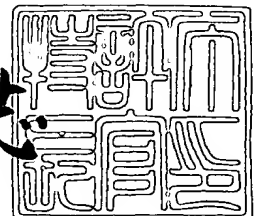
出 願 人
Applicant (s):

ソニー株式会社

1998年 7月17日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平10-3055526

【書類名】 特許願

【整理番号】 9705403401

【提出日】 平成 9年 9月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明の名称】 ゲル電解質二次電池

【請求項の数】 9

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社
内

 【氏名】 妹尾 直

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社
内

 【氏名】 明石 寛之

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社
内

 【氏名】 東 秀人

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社
内

 【氏名】 渋谷 真志生

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社
内

 【氏名】 野田 和宏

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社

内

【氏名】 山田 心一郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社

内

【氏名】 安田 壽和

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社

内

【氏名】 世界 孝二

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代表者】 出井 伸之

【代理人】

【識別番号】 100067736

【弁理士】

【氏名又は名称】 小池 晃

【選任した代理人】

【識別番号】 100086335

【弁理士】

【氏名又は名称】 田村 榮一

【選任した代理人】

【識別番号】 100096677

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊賀 誠司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019530

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707387

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ゲル電解質二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極、負極およびゲル電解質を備えてなり、

上記負極は、メソカーボンマイクロビーズを焼成して得られた黒鉛化炭素材料を含有することを特徴とするゲル電解質二次電池。

【請求項2】 ゲル電解質は、非水溶媒と電解質塩を含有する非水電解液と、ニトリル基を側鎖に有する高分子よりなることを特徴とする請求項1記載のゲル電解質二次電池。

【請求項3】 ニトリル基を側鎖に有する高分子は、ポリアクリロニトリルであることを特徴とする請求項2記載のゲル電解質二次電池。

【請求項4】 ニトリル基を側鎖に有する高分子がポリアクリロニトリルであり、そのアクリロニトリルモノマーと非水溶媒のモル比が5:95~30:70であることを特徴とする請求項3記載のゲル電解質二次電池。

【請求項5】 非水電解液の非水溶媒は、少なくともプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートを含有し、このうちプロピレンカーボネートの組成比が10mol%~75mol%であることを特徴とする請求項4記載のゲル電解質二次電池。

【請求項6】 非水電解液の非水溶媒は、プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートに加えて、γ-ブチロラクトン、メチルエチルカーボネートまたはジメチルカーボネートから選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項5記載のゲル電解質二次電池。

【請求項7】 非水電解液の電解質塩は LiPF_6 であり、この LiPF_6 の非水溶媒に対する濃度が $0.4 \sim 2 \text{ mol/dm}^3$ であることを特徴とする請求項2記載のゲル電解質二次電池。

【請求項8】 正極は、リチウム含有化合物を含有することを特徴とする請求項1記載のゲル電解質二次電池。

【請求項9】 リチウム含有化合物は、リチウムと遷移金属の複合酸化物であることを特徴とする請求項8記載のゲル電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は非水電解液の代わりにゲル電解質を用いた電池に関し、特に負極材料の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、マイクロエレクトロニクス産業の著しい発展とともに、ポータブル電子機器の小型化、軽量化、高性能化が進み、それにともなってより高エネルギー密度で且つ高出力を有する二次電池が必要とされるようになっている。

【0003】

従来、二次電池としては、鉛蓄電池、ニッケル・カドミウム二次電池等の水溶液系のものが主流である。しかし、これらの水溶液系二次電池は電池重量やエネルギー密度の点で必ずしも満足できるものとは言えない。

【0004】

これに対して、リチウム金属あるいはリチウム合金を負極に用い、また電解液として非水溶媒に電解質塩を溶解させた非水系のものを用いる非水電解液二次電池の研究開発が盛んに行われている。この非水電解液二次電池は、上述の水溶液系二次電池に比べて軽量であり、高いエネルギー密度が得られる。

【0005】

しかしながら、この負極にリチウムやリチウム合金を用いる非水電解液二次電池は、充放電サイクルを繰り返し行くと、充電の際に負極からリチウムがデンドライト状に結晶成長して、ついには正極に到達して内部ショートに至るという可能性があり、このことが実用化を大きく阻んでいる。

【0006】

そこで、そのような問題点を解消するものとして、リチウム金属あるいはリチウム合金の代わりに、リチウムイオンをドーブ／脱ドーブすることが可能な炭素材料を負極に用いる非水電解液二次電池が開発されている。

【0007】

この非水電解液二次電池は充放電サイクルを繰り返し行ってもリチウムのデンドライト状析出は認められず、良好な充放電サイクルを示す。このため余剰電力を貯蔵するロードレベリング用や自動車用の大型二次電池として期待され、さらなる高エネルギー密度化、高サイクル寿命化の達成が待たれている。

【0008】

ところで、非水電解液二次電池で用いられる負極の炭素材料や正極材料には数多くのものが提案されている。まず、負極の炭素材料としては、例えば特定の原料を2800℃以上の高温で焼成されて得られる黒鉛化炭素材料が、大きな放電容量が得られることから有望である。正極材料としてはリチウムを含有する化合物が用いられ、中でもリチウムと遷移金属の複合酸化物が適しているとされている。

【0009】

また、非水電解液二次電池では、電解液として非水溶媒に電解質塩を溶解させた非水系の電解液が用いられる。この非水電解液に対しては、高イオン伝導度で且つ高安定性が求められ、それに対応すべく数多くの非水溶媒と電解質塩の組み合わせが報告されている。

【0010】

例えば非水溶媒としてプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート等のカーボネート系溶媒の他、γ-ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、プロピオン酸メチル、プロピオン酸ブチル等が挙げられる。

【0011】

また、電解質塩には LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_2\text{SO}_2)_3$ 等が挙げられる。

【0012】

しかしながら、これらの非水溶媒及び電解質塩よりなる非水電解液は、比較的熱容量が小さいため、電池がたとえば火中のような高温下にさらされた場合には、周囲の温度上昇にともなって溶媒が揮発し、引火する危険性をはらんでいる。

【0013】

この対策として、非水電解液に難燃化剤として有機エステル系化合物を添加したり、あるいは非水電解液の代わりに、非水電解液をゲル化剤によってゲル化したゲル電解質を用いることによって電池に難燃性を付与する試みもなされている。

【0014】

ところが有機エステル系化合物は電池の充放電時における電解液安定性が劣るため、難燃性効果を示すほどに添加すると、電池の充放電効率を損なう結果になり、放電容量を劣化させる。

【0015】

一方、もう一つの難燃化対策であるゲル電解質の使用では、電解液安定性がゲル化剤の添加によって大きく影響されず、放電容量の劣化はほとんど生じない。しかも、ゲル電解質を用いた場合、電極の間にゲル電解質を挟むことで電極同士の位置関係が固定され、電極同士の位置関係を固定するための手段が不要であることから、電池の薄膜化等にも有利である。

【0016】

このようなゲル電解質で用いられるゲル化剤としては、例えば特開平8-264205号公報においてニトリル基を側鎖に有する高分子が提案されている。このニトリル基を側鎖に有する高分子によってゲル化されたゲル電解質は、難燃性を示すとともに、特に高誘電率溶媒であるプロピレンカーボネートを主溶媒とした場合には温度25℃下で1 mS/cm以上の高いイオン伝導度が得られる。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながらゲル電解質の非水溶媒としてプロピレンカーボネートを用いると上述の如く高いイオン伝導度が得られる反面、次のような問題がある。

【0018】

まず、プロピレンカーボネートを主溶媒とする非水電解液二次電池においては、負極に黒鉛系炭素材料を用いた場合、充電時にプロピレンカーボネートが、負極上でガス発生を伴って分解することが知られている（例えばZ. X. Shu,

R. S. McMillan, J. J. Murray, J. Electrochem. Soc., 140, 922~927 (1993))。これはプロピレンカーボネートが黒鉛系炭素材料に対して不安定であるからであり、このような分解が生じた場合、充電に投入する電気量がこの分解のために無駄に消費されて放電容量ロスが生じ、充放電効率が低下する。このようなプロピレンカーボネートの分解による放電容量ロスは、ゲル電解質を用いる電池においても同様に発生する現象である。

【0019】

但し、このようなプロピレンカーボネートの分解の程度は、黒鉛系炭素材料の物性によっても異なり、特に合成された人造黒鉛では原料や生成過程によって物性が多様に異なるためプロピレンカーボネートに対する分解の程度も様々である。例えば、粉末形状について言えば、粒子径が大きい黒鉛系炭素材料の方が粒子径の小さい黒鉛系炭素材料よりも電解液との接触面積が小さくなることからプロピレンカーボネートの分解を生じ難く、放電容量ロスを小さく抑えることができる。したがって、このような点からは比較的粒子径の大きな黒鉛系炭素材料を用いる方が有利であると言える。

【0020】

ところが、ゲル電解質を用いる電池の場合、粒子径の大きい黒鉛系炭素材料を負極に用いると次の理由から電池性能に問題が生じる。

【0021】

すなわち、黒鉛系炭素材料で負極を構成するには、粒子状の黒鉛系炭素材料を結合剤との混合物として集電材に接着する。そして、ゲル電解質を用いる場合にはこの負極と正極の間にゲル電解質とセパレータを挟み込み、電池外装材内に収容することで電池が構成される。このようなゲル電解質二次電池では、負極中の炭素材料粒子間で電子伝導性とイオン伝導性が保持され、さらに炭素材料粒子とゲル電解質との界面でイオン導電性を有していることが必要である。

【0022】

しかし、炭素材料粒子の粒子径が大き過ぎると、炭素材料粒子とゲル電解質との接触が不十分になり、また炭素材料粒子同士のイオン伝導パスも大きくなる。

これによりインピーダンスが増大して電池電圧が低下する。そして、電池容量や負荷特性等の電池特性を低減させる結果になる。因みに、非水電解液を用いる場合には、非水電解液が負極の炭素材料粒子間に容易に染み込むことができるため、炭素材料粒子の粒子径を大きくしてもこのようなインピーダンスの増大はほとんど生じない。

【0023】

以上のようにゲル電解質を用いる電池では、黒鉛化炭素材料の粒径が小さい場合にはプロピレンカーボネートの分解が顕著になり、逆に黒鉛化炭素材料の粒径が大きいとインピーダンスが増大してしまい電池特性を総合的に改善するのが難しいといった問題がある。

【0024】

そこで本発明はこのような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、大きな放電容量が得られるとともに高い充放電効率が得られるゲル電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0025】

【課題を解決するための手段】

上述の目的を達成するために本発明のゲル電解質二次電池は、正極、負極およびゲル電解質を備えてなり、上記負極は、メソカーボンマイクロビーズを焼成して得られた黒鉛化炭素材料を含有することを特徴とするものである。

【0026】

メソカーボンマイクロビーズを焼成して得られた黒鉛化炭素材料を使用するゲル電解質二次電池では、ゲル電解質にプロピレンカーボネートが含有され、また黒鉛化炭素材料粉末としてインピーダンスを十分に低くできる程度に小粒径のものを用いた場合でも、放電容量ロスが小さく抑えられる。したがって、大きな放電容量が得られるとともに高い充放電効率が得られる。

【0027】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の具体的な実施の形態について説明する。

【0028】

本発明のゲル電解質二次電池は、正極、負極およびゲル電解質を有して構成され、このうち特に負極はメソカーボンマイクロビーズを焼成して得られた黒鉛化炭素材料が含有されている。

【0029】

この黒鉛化炭素材料の原料となるメソカーボンマイクロビーズは、いわゆる易黒鉛化炭素類に属するものであり、有機化合物を熱処理した際に、反応に参与する相が液相から固相へ変化する系の中間体として生ずる液晶小球体である。

【0030】

このメソカーボンマイクロビーズを得るには、例えばコールタールピッチ等の石炭あるいは石油ピッチ類を、不活性雰囲気中、400～500℃で熱処理を行うことによって液晶小球体を生じさせ、これをキノリン不溶分としてピッチマトリックスから分離する。この後、必要に応じて粉碎、分級等の粒径調整を行っても良い。

【0031】

そして、このようなメソカーボンマイクロビーズを高温焼成することによって黒鉛化炭素材料は得られる。この焼成温度は、リチウムイオンのドーピング・脱ドーピング量の大きな黒鉛化炭素材料を得るためには2500～3000℃とするのが好ましく、さらには2800～3000℃とするのが好ましい。

【0032】

このようにして得られる黒鉛化炭素材料によって負極を形成するには、例えば黒鉛化炭素材料を分級等によって適当な粒径に調整し、結合剤と混合することによって負極合剤を調製する。そして、この負極合剤を集電材の片面もしくは両面に塗布することで負極合剤層を形成する。

【0033】

このとき黒鉛炭素材料粉末は、BET法によって測定される比表面積が0.1～10m²/gであるのがよく、好ましくは0.1～5m²/gであるのが良い。また平均粒径は5～100μmであるのが好ましい。比表面積が10m²/gを越えていたり、平均粒径が5μmを下回る場合には、黒鉛炭素材料粉末が微細粒

であり過ぎることから放電容量ロスが大きくなる等、電池性能に問題が生じる。また、比表面積が $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ を下回っていたり、平均粒径が $100 \mu\text{m}$ を越えていると、炭素材料粒子とゲル電解質との接触が不十分になったり、炭素材料粒子同士のイオン伝導パスが大きくなることによってインピーダンスが増大する。

【0034】

結合剤としては、ゲル電解質に対して化学的安定性、電気化学的安定性を有するものを用いるのが望ましく、例えばポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等が用いられる。結合剤の添加量は、負極合剤全量の1～20重量%であるのが好ましい。

【0035】

集電材は、例えば円形状や矩形状の銅等よりなる金属板が用いられる。

【0036】

また、黒鉛炭素材料粉末と結合剤の混合物を集電材に塗布する際の塗布厚は $10 \sim 200 \mu\text{m}$ とするのが適当である。

【0037】

なお、負極合剤層は、負極合剤をさらに溶剤に投入、分散させてペースト状とし、このペースト状の負極合剤を集電材に塗布、乾燥することによって形成しても良い。これにより負極合剤層が均一且つ強固に集電材に接着される。また、負極合剤層を形成した後、さらにプレス加圧等の圧着を行うと、負極合剤層と集電材との接着強度をさらに高めることができる。

【0038】

本発明のゲル電解質二次電池は、このような黒鉛化炭素材料を含有する負極と、正極及びゲル電解質を、例えば負極、ゲル電解質、正極の順で積層し、電池外装材内に収容することで構成される。なお、これに加えてさらに負極と正極の外側にゲル電解質を配するようにしても良い。

【0039】

このような黒鉛化炭素材料を負極に用いるゲル電解質二次電池では、ゲル電解質にプロピレンカーボネートが含有され、また黒鉛化炭素材料粉末としてインピ

ーダンスを十分に低くできる程度に小粒径のものを用いた場合でも、放電容量ロスが小さく抑えられる。したがって、大きな放電容量が得られるとともに高い充放電効率が得られる。

【0040】

以上のようにゲル電解質二次電池では負極の材料が重要になるが、これと組み合わせて用いる正極やゲル電解質としては次のような用いるのが望ましい。

【0041】

まず、正極の材料としては、リチウム含有化合物が用いられ、十分量のリチウムをドーブ／脱ドーブし得るものを選択するのが好ましい。そのようなリチウム含有化合物としてはリチウムと遷移金属の複合酸化物が挙げられ、リチウムと2種類以上の遷移金属を固溶した複合酸化物であっても良い。なお、これらの化合物は単独で使用しても2種類以上を組み合わせ使用しても差し支えない。

【0042】

このような正極材料によって正極を形成するには、例えば正極材料と結合剤及び電極に導電性を付与するための導電剤よりなる正極合剤を集電材の両面に塗布することで正極合剤層を形成する。

【0043】

結合剤としては負極で例示したものがいずれも使用可能であり、導電剤としては例えば炭素材料が用いられる。また、集電体としては円形状や矩形状のアルミニウムよりなる金属板等が用いられる。

【0044】

また、この場合も、正極合剤を溶剤中に分散させることでペースト状にし、このペースト状の正極合剤を集電材に塗布、乾燥することによって正極合剤層を形成しても良く、正極合剤層を形成した後、さらにプレス加圧等の圧着を行っても構わない。これにより正極合剤層が均一且つ強固に集電材に接着される。

【0045】

次にゲル電解質の材料であるが、ゲル電解質は電解質塩、非水溶媒及び高分子よりなる。

【0046】

このうち電解質塩、非水溶媒は、電極へのリチウムのドーブ・脱ドーブを電池反応に利用する非水電解液二次電池において通常用いられているものがいずれも使用可能であるが、特に次のような点から選択するのが望ましい。

【0047】

まず電解質塩にはリチウム塩が用いられ、イオン伝導性に優れるとともにゲルに難燃性を付与する効果を有することから LiPF_6 が好適である。 LiPF_6 と他のリチウム塩と混合して用いることも可能であるが、イオン伝導性、難燃性の点からは LiPF_6 を単独使用するのが好ましい。なお、 LiPF_6 を単独使用する場合、その濃度は非水溶媒に対して $0.4 \sim 2 \text{ mol/dm}^3$ とするのが適当である。電解質塩の濃度がこの範囲から外れていると十分なイオン伝導度が得られなくなる。

【0048】

非水溶媒としては、電位窓がリチウム電位に対して $-0.3 \text{ V} \sim 4.9 \text{ V}$ の範囲にあり、またゲル電解質に高いイオン伝導性を付与でき、さらに成膜性の良いゲルが調製できるという点から選択するのが望ましい。そのような非水溶媒としてプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートを混合した混合溶媒が好適である。また、この混合系には、さらにγ-ブチロラクトン等の他の非水溶媒を加えても良い。なお、プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの混合系においてプロピレンカーボネートの含有量は、非水溶媒に対して $10 \text{ mol}\% \sim 75 \text{ mol}\%$ であるのが好ましく、さらには $10 \text{ mol}\% \sim 35 \text{ mol}\%$ であるのがより好ましい。

【0049】

高分子としては、例えばニトリル基を側鎖に有するものが用いられ、ゲル化の状態が良く、難燃性にも優れることからポリアクリロニトリルが好適である。また、ポリアクリロニトリルと各種モノマーを共重合させた共重合体も使用できる。共重合させるモノマー種としては、アクリレート、メタアクリレート、アクリル酸、メタアクリル酸、酢酸ビニル、イタコン酸、水素化メチルアクリレート、水素化エチルアクリレート、アクリルアミド、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ア

クリロニトリルブタジエンゴム、アクリロニトリルブタジエン、アクリロニトリル塩化ポリエチレンプロピレンジエンスチレン樹脂、アクリロニトリル塩化ビニル樹脂、アクリロニトリルメタアクリレート樹脂、アクリロニトリルアクリレート樹脂等があり、これらのうち1種類を共重合させても良く、複数種と共重合させることも可能である。

【0050】

なお、ゲル電解質のゲル化の程度は、高分子の分子量と密接な関係があり、電解質材料として適したゲル状態を得るためには高分子の数平均分子量が5千～50万であるのが好ましい。また、高分子の適正な添加量は非水溶媒や電解質塩の種類にもよるが、高分子としてポリアクリロニトリルを用いる場合には、ポリアクリロニトリルの繰り返し単位（モノマー）と非水溶媒のモル比が5：95～30：70となるような量とするのが望ましい。

【0051】

これらの材料によってゲル電解質を形成するには、まず所定量の電解質塩を非水溶媒に溶解させて非水電解液を調製する。そして、この非水電解液にニトリル基を側鎖に有する高分子を添加し攪拌する。非水溶媒に高分子を添加すると溶液の粘度が高くなる。そして、高分子が完全に溶解したところで得られたゲル溶液を速やかに基体上に展開し、冷却することで半固体状のゲル電解質が形成される。

【0052】

以上のようなゲル電解質はそれ自体燃え難く、しかも電解液がゲル化されていることから漏液が回避される。したがって、このゲル電解質を用いる電池は電子機器に搭載した場合に漏液によって周辺デバイスを汚染することがなく、また電池が誤って火中に投げられたような場合でも引火する危険性が少ない。

【0053】

また、このゲル電解質は、特にプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの混合溶媒と、 LiPF_6 を組み合わせた場合には温度25℃下で1mS/cm以上のイオン伝導度を得られ、電池に高容量を付与することができる。

【0054】

なおこのゲル電解質は、上述の如く負極と正極の間に介在させられ、この場合、セパレータとしての機能も有するが、これとは別にセパレータを用い、例えば負極、ゲル電解質、セパレータ、ゲル電解質、正極の順に積層させても良い。セパレータとしてはポリプロピレンやポリエチレン等よりなる多孔質フィルムが用いられる。この場合も、負極と正極のそれぞれの外側に、さらにゲル電解質を配するようにして構わない。

【0055】

【実施例】

以下、本発明の具体的な実施例について実験結果に基づいて説明する。なお、以下の実施例1、実施例2及び比較例1は黒鉛化炭素材料粉末を含有する作用電極と、リチウム箔よりなる対極によって電池系が構成された単極評価用の評価電池での実験であり、実施例3、実施例4及び比較例2は黒鉛化炭素材料粉末を含有する負極と、リチウム遷移金属複合酸化物を含有する正極によって電池系が構成された実電池での実験である。

【0056】

実施例1

この実施例で作製したコイン形の評価電池を図1に示す。この評価電池は、外装カップ1内に收容された円板状の作用電極2と外装缶3内に收容された円板状の対極4とが、ゲル電解質5／セパレータ6／ゲル電解質7の積層構造を介して積層されて構成されている。そして、上記外装カップ1と上記外装缶3とは周縁部が絶縁ガスケット8を介してかしめられ、これによって電池が密閉されるようになっている。

【0057】

このような評価電池を以下のようにして作製した。

【0058】

まず、メソカーボンマイクロビーズの焼成体である黒鉛化炭素材料粉末（大阪ガス社製 商品名MCMB6-28）を用意し、これを、アルゴン雰囲気下、温度600℃で1時間保持することによって乾燥させた。乾燥後の黒鉛化炭素材料

粉末の比表面積をBET吸着法によって測定したところ $3.6\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0059】

そして、この黒鉛化炭素材料を用いて次のようにして作用電極を作製した。

【0060】

黒鉛化炭素材料粉末90重量%と結合剤となるポリフッ化ビニリデン10重量%を混合し、さらに溶剤となるN-メチルピロリドンを加え、混練することによってペースト状の負極合剤を調製した。そして、この負極合剤ペーストを、均一な厚さとなるように集電材となる銅箔上に塗布し、さらに温度90℃で乾燥させ溶剤を揮発させた。次に、この銅箔上に塗布された負極合剤をローラープレスによって加圧し、さらに直径15.5mmの円形状に打ち抜くことで作用電極2を作製した。

【0061】

一方、対極4は、リチウム金属箔を直径15.5mmの円形状に打ち抜くことで作製した。

【0062】

また、ゲル電解質5、7を次のように作製した。

【0063】

まずプロピレンカーボネート35mol%とエチレンカーボネート65mol%を混合し、この混合溶媒に LiPF_6 を $1\text{ mol}/\text{dm}^3$ なる濃度で溶解させ非水電解液を調製した。そして、この非水電解液を温度120℃に加熱し、数平均分子量が150000のポリアクリロニトリルを徐々に添加することでゲル電解質を調製した。なお、ポリアクリロニトリルの添加量は、非水溶媒に対する繰り返し単位構造の比率で10mol%である。

【0064】

そして、このようにして調製されたゲル電解質を上記作用電極2と対極4のそれぞれの電極反応面に適量塗布し、この作用電極2と対極4を、外装カップ1、外装缶3内にそれぞれ収容した。次いで、作用電極2と対極4のゲル電解質が塗布された側を、ポリプロピレンフィルムよりなるセパレータ6を間に挟んで重ね

合わせ、外装カップ1と外装缶2の周縁部を絶縁ガスケット8を介してかしめ密閉することで評価電池を作製した。

【0065】

実施例2

作用電極の黒鉛化炭素材料粉末として、大阪ガス社製 商品名MCMB25-28を使用すること以外は実施例1と同様にして評価電池を作製した。

【0066】

なお、この黒鉛化炭素材料粉末の乾燥後の比表面積をBET吸着法によって測定したところ $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0067】

比較例1

作用電極の黒鉛化炭素材料粉末として、次のようにして合成されたものを使用すること以外は実施例1と同様にして評価電池を作製した。

【0068】

まず、フィラー状の石油系コークス100重量部に、結合剤となるコールタル系ピッチを30重量部加え、約 100°C で加熱した後、プレスすることで炭素材料成形体の前駆体を得た。そして、この前駆体を、 1000°C 以上で熱処理し、炭素材料成型体とした。

【0069】

次に、この炭素材料成型体に、 200°C 以下の温度で溶融させたバインダーピッチを含浸させた後 1000°C 以下の温度で熱処理するというピッチ含浸／焼成工程を数回繰り返し、その後、不活性雰囲気下、 2600°C で熱処理することで黒鉛化成型体を得た。そして、この黒鉛化成型体を、粉碎分級することで黒鉛化炭素材料粉末とした。

【0070】

なお、このようにして得られた黒鉛化炭素材料粉末の乾燥後の比表面積をBET吸着法によって測定したところ $4.5 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0071】

以上のようにして作製された評価電池について、温度 25°C 下で充放電試験を

行い、黒鉛化炭素材料粉末 1 g 当たりの放電容量と初回充放電効率〔(放電容量／充電容量)×100(%)〕を求めた。なお、充放電試験は次のようにして行った。

【0072】

充放電試験：0.5 mA の電流値で回路電圧が 0 mV に達するまで定電流充電を行い、回路電圧が 0 mV に達した時点で定電圧充電に切り替え、さらに電流値が 3 μ A になるまで充電を続けた後、120 分休止した。次に 0.5 mA の電流値で、回路電圧が 1.5 V に達するまで定電流放電を行った。このときの通電量から充電容量と放電容量を求めた。なお、この試験では、リチウムを炭素材料へドープする過程を充電、脱ドープする過程を放電とした。

【0073】

測定された黒鉛化炭素材料粉末 1 g 当たりの放電容量と初回充放電効率の値を表 1 に示す。

【0074】

【表 1】

| | 放電容量(mAh/g) | 初回充放電効率(%) |
|-------|-------------|------------|
| 実施例 1 | 290 | 82.8 |
| 実施例 2 | 327 | 82.6 |
| 比較例 1 | 321 | 61.0 |

【0075】

表 1 に示すようにメソカーボンマイクロビーズを焼成して得られた黒鉛化炭素材料粉末を負極材料として用いた実施例 1、実施例 2 の評価電池では、石油系コークスを焼成することで得られた黒鉛炭素材料粉末を負極材料として用いた比較例 1 の評価電池に比べて高い充放電効率を得られる。

【0076】

このことからメソカーボンマイクロビーズを焼成して得られた黒鉛化炭素材料粉末よりなる負極材料は、充放電効率に優れることがわかった。

【0077】

実施例3

この実施例で作製した薄型電池を図2に示す。この電池は、平板状の負極9と正極10とが、ゲル電解質11／セパレータ12／ゲル電解質13の積層構造を介して積層されている。そして、この積層体の負極9側と正極10側にはそれぞれ平板状の電池外装材14、15が配されるとともに積層体の端面を囲んで絶縁パッキン16が配されており、電池外装材14、15の辺縁部と絶縁パッキン16とが接着されることで電池が密閉されるようになっている。

【0078】

このような薄型電池を以下のようにして作製した。

【0079】

まず、負極9を次のようにして作製した。

【0080】

実施例1と同様にしてメソカーボンマイクロビーズの焼成体である黒鉛化炭素材料粉末（大阪ガス社製 商品名MCMB6-28）を含有するペースト状の負極合剤を調製した。

【0081】

そして、この負極合剤ペーストを、均一な厚さとなるように集電材となる銅箔上に塗布し、さらに温度90℃で乾燥させ溶剤を揮発させた。次に、この銅箔上に塗布された負極合剤をローラープレスによって加圧し、さらに8cm²の四辺形状になるように裁断することで負極9を作製した。

【0082】

また、正極10は次のようにして作製した。

【0083】

コバルト酸リチウム90重量%と、導電剤となるグラファイト5重量%および結合剤となるポリフッ化ビニリデン5重量%を混合し、さらに溶剤としてN-メチルピロリドンを混練することでペースト状の正極合剤を調製した。

【0084】

そして、この正極合剤ペーストを、均一な厚さとなるように集電材となるアル

ミニウム箔上に塗布し、さらに温度90℃で乾燥させ溶剤を揮発させた。次に、このアルミニウム箔上に塗布された正極合剤をローラープレスによって加圧し、さらに8cm²の四辺形状になるように裁断することで正極10を作製した。

【0085】

次に、ゲル電解質を実施例1と同様にして調製し、調製されたゲル電解質を上記負極9と正極10のそれぞれの電極反応面に適量塗布した。そして、絶縁パッキン16内に負極9をはめ込み、負極9と正極10のゲル電解質11, 13が塗布された側同士が対向するように、ポリプロピレンフィルムよりなるセパレータ12を介して正極10を積層した。続いて、積層された負極9と正極10を電池外装材14, 15で挟み込み、電池外装材14, 15の辺縁部と絶縁パッキン16を接着することで薄型電池を作製した。

【0086】

実施例4

負極の黒鉛化炭素材料粉末として、大阪ガス社製 商品名MCMB25-28を使用すること以外は実施例3と同様にして薄型電池を作製した。

【0087】

比較例2

負極の黒鉛化炭素材料粉末として、比較例1と同様にして石油系コークスから合成されたものを使用すること以外は実施例3と同様にして薄型電池を作製した。

【0088】

以上のようにして作製された薄型電池について、温度25℃下で充放電試験を行い、放電容量と初回充放電効率〔(放電容量/充電容量)×100(%)〕を求めた。なお、充放電試験は次のようにして行った。

【0089】

充放電試験：200μA/cm²の電流密度で、回路電圧が4.2Vに達するまで定電流充電を行い、回路電圧が4.2Vに達した時点で定電圧充電に切り替え、さらに全充電時間が20時間になるまで充電を続けた後、120分休止した。次に200μA/cm²の電流密度で、回路電圧が2.5Vに達するまで定電

流放電を行った。このときの通電量から充電容量と放電容量を求めた。

【0090】

測定された電池の放電容量と初回充放電効率の値を表2に示す。

【0091】

【表2】

| | 放電容量(mAh/g) | 初回充放電効率(%) |
|------|-------------|------------|
| 実施例3 | 20 | 74.5 |
| 実施例4 | 20 | 74.1 |
| 比較例2 | 20 | 56.0 |

【0092】

表2に示すようにメソカーボンマイクロビーズを焼成して得られた黒鉛化炭素材料粉末を負極材料として用いた実施例3、実施例4の電池を、石油系コークスを焼成することで得られた黒鉛炭素材料粉末を負極材料として用いた比較例2の電池と比べると、同じ放電容量であっても実施例3、実施例4の電池の方が比較例2の電池よりも高い充放電効率を得られる。

【0093】

このことからメソカーボンマイクロビーズを焼成して得られた黒鉛化炭素材料粉末を負極材料として用いることは、実際の電池においても充放電効率の向上に非常に有効であることがわかった。

【0094】

【発明の効果】

以上の説明からも明らかなように、本発明のゲル電解質二次電池は、メソカーボンマイクロビーズを焼成して得られた黒鉛化炭素材料を負極材料として用いるので、ゲル電解質にプロピレンカーボネートが含有され、また黒鉛化炭素材料粉末としてインピーダンスを十分に低くできる程度に小粒径のものをを用いた場合でも、放電容量ロスが小さく抑えられ、大きな放電容量が得られるとともに高い充放電効率を得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

メソカーボンマイクロビーズを焼成して得られた黒鉛化炭素材料の特性を評価するための評価電池を示す断面図である。

【図2】

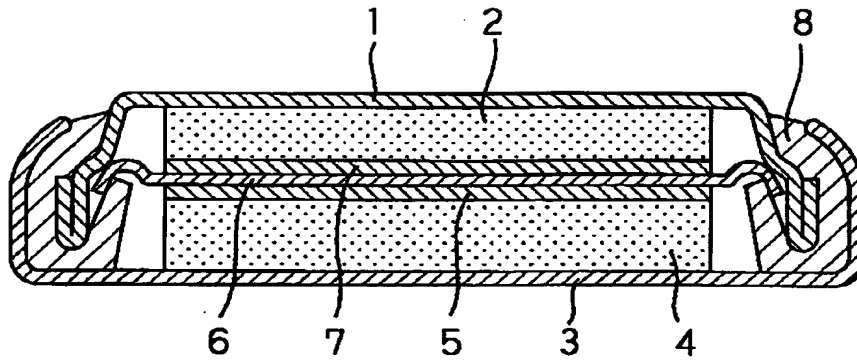
メソカーボンマイクロビーズを焼成して得られた黒鉛化炭素材料を負極材料として用いた薄型のゲル電解質二次電池を示す断面図である。

【符号の説明】

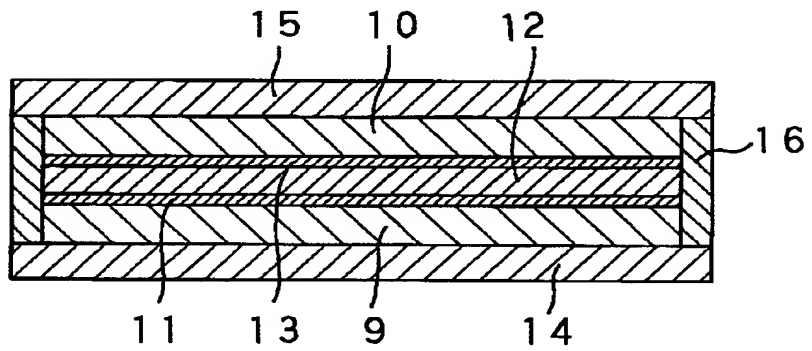
1 外装カップ、2 作用電極、3 外装缶、4 対極、5, 7, 11, 13
ゲル電解質、6, 12 セパレータ、8 絶縁ガasket、9 負極、10
正極、14, 15 電池外装材、16 絶縁パッキン

【書類名】 図面

【図1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 負極材料として小粒径の黒鉛系炭素材料を用いた場合でも放電容量ロスが小さく抑えられ、インピーダンスが低く電池電圧や負荷特性に優れるとともに、高い充放電効率が得られるゲル電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 負極9の材料として、メソカーボンマイクロビーズを焼成して得られた黒鉛化炭素材料を使用する。

【選択図】 図2

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000002185
【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号
【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100067736
【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門2-6-4 第11森ビル 小池
国際特許事務所
【氏名又は名称】 小池 晃

【選任した代理人】

【識別番号】 100086335
【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門2丁目6番4号 第11森ビル
小池国際特許事務所
【氏名又は名称】 田村 榮一

【選任した代理人】

【識別番号】 100096677
【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門二丁目6番4号 第11森ビル
小池国際特許事務所
【氏名又は名称】 伊賀 誠司

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002185]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都品川区北品川6丁目7番35号

氏 名 ソニー株式会社